

吸热型金属合金化对钒基贮氢材料性能的影响

李 荣^{*,1,2} 周上祺² 梁国明¹ 孙宇阳¹ 刘守平²

(¹ 重庆师范大学化学学院, 重庆 400047)

(² 重庆大学材料科学与工程学院, 重庆 400044)

摘要: 利用电荷自洽离散变分 X α (SCC-DV-X α)方法计算了吸热型金属合金化对钒基贮氢材料性能的影响。研究表明:在 V₆₃H₆₄ 中加入吸热型金属 Cr、Mn、Ni 后,随着原子序数的增加,V₅₁M₁₂H₆₄ 中 H 的净电荷依次逐渐增加,V 的净电荷逐渐减小;氢化物 V₅₁M₁₂H₆₄ 中 V-H 之间的离子性相互作用逐渐减弱,共价性相互作用逐渐增强;V-H 之间的相互作用主要是 V-4s 和 H-1s、H-2s 轨道之间的相互作用。研究还表明材料放氢的平衡压力与其费米能有很好的线性关系,加入吸热型金属后,导致氢化物 V₅₁M₁₂H₆₄ 中费米能增加,氢化物更不稳定,从而改善材料的吸放氢性能。

关键词: 钒基贮氢材料;合金化;离散变分 X α 方法

中图分类号: O614.51¹; O641.12¹

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2007)04-0584-05

Theoretical Study of the Effect of Endothermic Alloying on Storage Hydrogen Materials

LI Rong^{*,1,2} ZHOU Shang-Qi² LIANG Guo-Ming¹ SUN Yu-Yang¹ LIU Shou-Ping²

(¹College of Chemistry, Chongqing Normal University, Chongqing 400047)

(²College of Material Science and Engineering, Chongqing University, Chongqing 400044)

Abstract: The effect of endothermic alloying on Vanadium-based hydrogen storage materials is calculated by using the X α (SCC-DV-X α)cluster method. The results shows that: when endothermic alloys, Cr, Mn, Ni are added into V₆₃H₆₄, the net charge of H in V₅₁M₁₂H₆₄ increases gradually while that of V decreases by inches with the increment of atomic number. Moreover, the ionic interaction between V and H in V₅₁M₁₂H₆₄ decreases while the covalent interaction strengthens gradually. And the orbital interaction between V and H is mainly among the 4s of V, 1s and 2s of H. It also indicates from the calculation that the equilibrium plateau pressure of releasing hydrogen of material is directly proportional to the Fermi energy. And the Fermi energy of V₅₁M₁₂H₆₄ increases thus the hydride becomes more unstable, so the hydrogen storage properties are improved effectively, from introduction of endothermic alloy into these Vanadium-based hydrogen storage materials.

Key words: vanadium based hydrogen storage materials; alloying; SCC-DV-X α method

由于传统的 AB₅、AB₂ 和 AB 型贮氢材料的贮氢量均低于 2wt%,限制了贮氢材料在燃料电池上的应用,故高容量的贮氢材料的研究倍受关注。钒基固溶体材料作为一种新型的贮氢材料,具有可逆贮氢量大,氢在氢化物中的扩散速度较快等优点,具有广阔的发展前途。钒基固溶体贮氢合金也由两种

金属(AB)组成,一种是放热型金属钒 A,能大量吸氢形成稳定的氢化物,并放出大量的热,主要控制着材料的贮氢量;另一种是吸热型金属 B,与氢的亲合力小,通常条件下不生成氢化物,主要是ⅥB~ⅧB族(Pb 除外)的过渡金属,如 Fe、Co、Ni、Cr、Cu、Mn 等,起调节生成热与分解压力的作用,主要控制着

收稿日期:2006-08-06。收修改稿日期:2007-02-26。

重庆市自然科学基金(No.CSTC2004BB4196)、重庆市教委科技项目(No.KJ050803)、重庆师范大学重点项目(No.06XLZ001、06XLB002)。

*通讯联系人。E-mail:rongli258@163.com

第一作者:李 荣,男,36岁,副教授;研究方向:贮氢材料。

材料的吸放氢性能^[1]。Yukawa 等^[2-4]从实验上研究了部分吸热型金属对钒基固溶体贮氢材料贮氢性能的影响,表明吸热型金属加入后氢化物的平台压力发生变化。有一些学者对钒氢化物进行了理论研究,如彭述明等^[5]用局域密度泛函近似方法对金属钒及不同原子比的钒氢化物进行了结构优化和总能量计算;Matumura 等^[6]用 DV-X α 方法计算了单独的几种元素(既有吸热型金属,也有放热型金属)Ti、Al 等对氢化物 VH_2 和 V_2H 电子结构的影响,得到 V-H 之间的相互作用与合金元素相关的结论,但未系统地研究吸热型金属对钒基固溶体贮氢材料的影响规律;Yukawa^[7]用 DV-X α 方法研究了 Mg_2Ni 和 V 的氢化物的电子结构,提出了控制氢化物的稳定性的原子间相互作用在很大程度上取决于在氢化过程中晶体结构演变的方式,但未计算元素合金化对氢化物电子结构的影响;Li 等^[8,9]也仅对单质钒吸放氢的过程进行了计算。因有学者成功地用 DV-X α 方法对稀土系、锆系贮氢材料的电子结构与性能进行了理论研究^[10-15],从理论上研究吸热型金属对钒基固溶体贮氢材料的影响机理还未见报道,所以本文用量子化学 DV-X α 方法研究了吸热型金属 Cr、Mn、Ni 合金化对钒基固溶体贮氢材料电子结构与性能的影响。

1 计算方法和模型

钒的晶体结构为体心立方晶格(*bcc*),金属钒吸氢后生成 VH_2 ,晶体结构变为面心立方晶格(*fcc*),每个 H 原子占据了晶体中的 8c 位置,它是正四面体的中心。本文应用“种子原子法”(seed atoms)^[16],选择 V 原子作为中心原子,不断地将其近邻原子按照远近顺序逐步包含到团簇中,选取 63 个 V 原子和 64 个 H 原子作为晶族模型,晶胞参数 $a=0.4271\text{ nm}^{[6]}$,点群为 T_d 。合金化的氢化物模型是在 VH_2 的晶族模型 $\text{V}_{63}\text{H}_{64}$ 基础上,用 M(M=Ni、Cr、Mn)金属取代 $\text{V}_{63}\text{H}_{64}$ 晶族中的 V 原子。即所计算的合金化氢化物的模型分别是: $\text{V}_{63}\text{H}_{64}$ 、 $\text{V}_{51}\text{Cr}_{12}\text{H}_{64}$ 、 $\text{V}_{51}\text{Mn}_{12}\text{H}_{64}$ 、 $\text{V}_{51}\text{Ni}_{12}\text{H}_{64}$ 。但本文在讨论静电荷和集居数时仅讨论最中心的 V、M、H 原子(如图 1)。

DV-X 方法是基于非相对论单电子 Hamiltonian 算符^[17]:

$$\hat{H} = -\frac{1}{2} \nabla^2 + V(r) = -\frac{1}{2} \nabla^2 + V_{\text{coul}}(r) + V_{\text{xc}}(r),$$

式中库仑势 $V_{\text{coul}}(r)$ 是分子中各原子核对电子的吸引

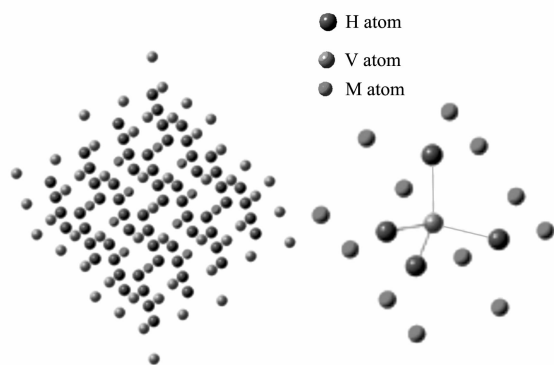


图1 $\text{V}_{51}\text{M}_{12}\text{H}_{64}$ (M=V、Cr、Mn、Ni)的原子簇模型

Fig.1 Cluster mode of $\text{V}_{51}\text{M}_{12}\text{H}_{64}$ (M=V, Cr, Mn, Ni)

和电子之间的排斥势,且

$$V_{\text{coul}}(r) = - \sum_V \frac{Z_V}{|r-R_V|} + \int \frac{dr' \rho(r')}{|r-r'|}; V_{\text{xc}}(r) \text{ 是电子间的}$$

的近似交换势, $V_{\text{xc}}(r) = -3\alpha \left[\frac{3\rho(r)}{8\pi} \right]^{3/2}$; α 是交换常数,

本文计算中取 $\alpha=0.7$ 。用 LCAO-MO 方法,将分子波

函数向原子轨道展开为 $\Psi_i(r) = \sum_{k=1}^n C_{ki} \Phi_k(r)$, 系数 C_{ki} 通过数值求解久期方程得到。

DV-X α 计算机程序经改进,目前的计算能力为总原子数 420 个、势类型数 55 个、总电子数 3 000 个^[18,19]。在离散变分 X α 原子簇计算中,采用冻结芯轨道和自旋限制模型基函数取数值原子定位轨道(SSO)基,即 V、Cr、Mn、Ni 为 $(1s2s2p)3s3p3d4s4p$, H 为 $1s2s$ (括号中的原子轨道为冻芯轨道)。取样点分布采用 Diophantus 规则,每个原子周围 500 个点,自洽迭代的收敛精度为 10^{-5} 。本文用赝势法^[20]来处理边界效应。

2 结果与讨论

2.1 合金化对 V-H 相互作用的影响

合金化前后模型中每个原子的净电荷变化如图 2。从图中可以看出, VH_2 中 V 的净电荷为正, H 的净电荷为负,说明氢化物 VH_2 中电荷的转移主要是从 V 原子转移到 H 原子,由于电荷的转移导致它们离子间的相互作用,所以 VH_2 中 V-H 之间存在相互作用。 VH_2 中 V 的净电荷不是理论上的 +2, H 的净电荷也不是理论上的 -1,表明 VH_2 中的 V-H 键不是纯的离子性相互作用,还存在着共价性相互作用。这与 Matumura 等^[6]得到的结论一致。

金属 M 合金化以后, $\text{V}_{51}\text{M}_{12}\text{H}_{64}$ (M=V、Cr、Mn、Ni)

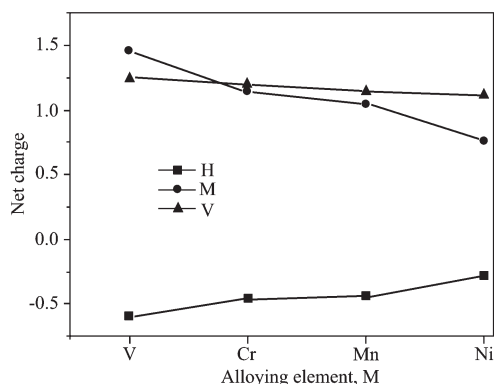


图 2 $V_{51}M_{12}H_{64}$ ($M=V, Cr, Mn, Ni$) 中各原子的净电荷
Fig.2 Net charge on each atoms in the $V_{51}M_{12}H_{64}$ ($M=V, Cr, Mn, Ni$)

中 V 和 H 的净电荷都发生了变化, 如图所示, 随着加入金属 M 原子序数的增加, V 的净电荷逐渐减小, H 的净电荷逐渐增加。表明氢化物 $V_{51}M_{12}H_{64}$ 中 V-H 之间的离子性相互作用逐渐减弱, 共价性相互作用逐渐增强。

表 1 给出了 $V_{51}M_{12}H_{64}$ ($M=V, Cr, Mn, Ni$) 中各原子价轨道的 Mulliken 集居数。可以看出用 Cr、Mn、Ni 金属原子取代 $V_{63}H_{64}$ 原子簇中面心的 V 原子后, M 金属元素随着原子序数的增加, $V_{51}M_{12}H_{64}$ 中 H 原子的 1s 和 2s 轨道的集居数都逐渐减少。而 V 的 3d 轨道的集居数几乎不变, V 的 4s 轨道的集居数都逐渐增加, V 的 4p 轨道的集居数逐渐减少。说明加入 M 金属元素后, H 的 1s 和 2s 轨道的一部分电子往 V 的 4s 轨道转移, 即 V-H 之间的相互作用主要是 V-4s 和 H-1s、H-2s 轨道之间的相互作用。

表 1 $V_{51}M_{12}H_{64}$ ($M=V, Cr, Mn, Ni$) 中各原子价轨道的 Mulliken 集居数

Table 1 Electron occupation numbers in the valence orbital of $V_{51}M_{12}H_{64}$ ($M=V, Cr, Mn, Ni$)

Orbital	V	Cr	Mn	Ni
H1s	1.335 15	1.254 57	1.267 80	1.146 25
H2s	0.261 44	0.206 83	0.172 72	0.139 23
M3d	3.066 05	4.106 68	5.195 88	8.228 03
M4s	0.135 61	0.383 23	0.246 56	0.447 26
M4p	0.263 73	0.319 40	0.483 94	0.536 83
V3d	3.313 86	3.267 00	3.331 22	3.278 27
V4s	0.160 77	0.336 40	0.217 64	0.367 49
V4p	0.281 30	0.199 16	0.362 23	0.257 41

2.2 费米能与氢化物稳定性

图 3(a)合金化前后各种原子簇的放氢的平衡压力, 其数据出自文献^[2]; 图 3(b)是合金化前后各种原

子簇的费米能变化情况。比较两图可以看出, 材料放氢的平衡压力与其费米能有很好的线性关系。材料的平衡压力越低, 氢化物的稳定性越高, 氢就不容易释放出来; 而材料的平衡压力越高, 氢化物的稳定性越低, 氢容易释放出来。因此, $V_{51}M_{12}H_{64}$ ($M=V, Cr, Mn, Ni$) 中材料的费米能与材料稳定性相关: 费米能越大, 氢化物的稳定性减小, 材料的吸放氢性能越好; 费米能越小, 氢化物的稳定性越强, 材料的吸放氢性能越差。从图 3 中可以看出, 在纯 VH_2 中掺入吸热型金属后, 材料的费米能都增大, 表明加入吸热型金属后都可以改善材料的吸放氢性能。但随着合金化金属的原子序数增加费米能值的改变也就是吸放氢性能的变化没有规律。在 VH_2 中加

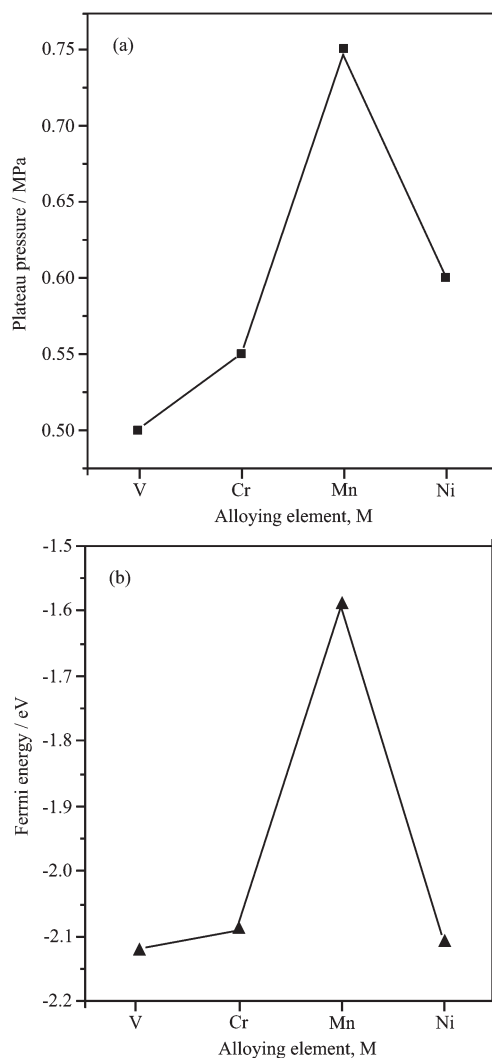


图 3 $V_{51}M_{12}H_{64}$ ($M=V, Cr, Mn, Ni$) 原子簇模型的费米能和平台压力

Fig.3 Fermi energy and equilibrium plateau pressure of $V_{51}M_{12}H_{64}$ ($M=V, Cr, Mn, Ni$) clusters

入金属元素 Mn 后, 氢化物 $V_{51}Mn_{12}H_{64}$ 的费米能增加最大, 表明氢化物 $V_{51}Mn_{12}H_{64}$ 最不稳定。这可能与 Mn 的 3d 轨道是半充满结构有关。

2.3 氢化物的电子态密度

图 4 为 $V_{51}M_{12}H_{64}$ (M=V、Cr、Mn、Ni) 氢化物中 H-1s、H-2s、V-4s、V-4p 和 M-3d 的分态密度。从图中可以看出, 在低能量区域 -10 eV 左右, H 的 1s 轨道和

V 的 3d 轨道有重叠, 说明 H-1s 轨道和 V-3d 轨道之间有成键相互作用。在 5~10 eV 能量区域内, H-1s、H-2s 与 V-4s 轨道的分态密度有不同程度的重叠, 表明 H-1s、H-2s 与 V-4s 轨道之间有反键相互作用。且随着合金化金属的原子序数增加, 氢化物 $V_{51}M_{12}H_{64}$ 中 V-3d 和 M-3d 向低能量区域移动, 同时, -10 eV 左右 H 的主峰向高能量方向移动。

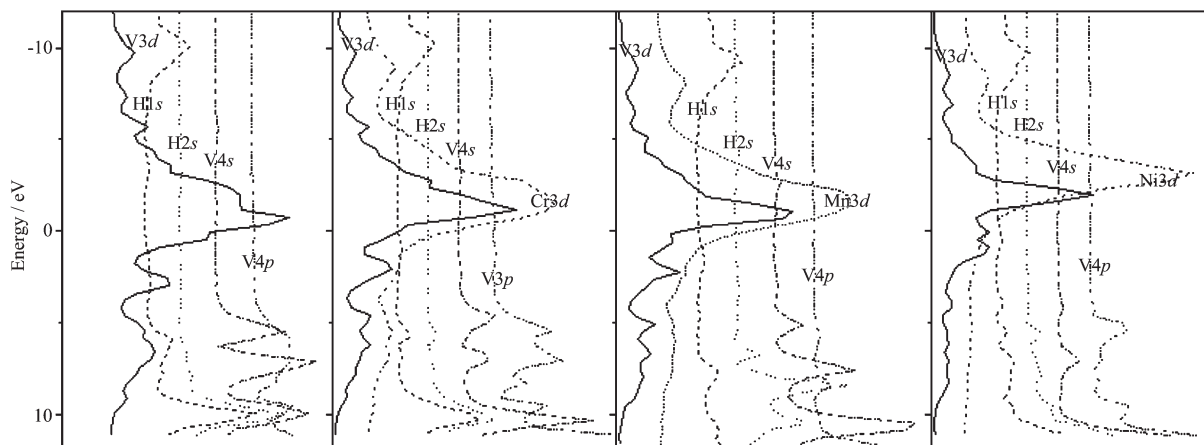


图 4 $V_{51}M_{12}H_{64}$ (M=V、Cr、Mn、Ni) 氢化物中 H-1s、H-2s、V-4s、V-4p 和 M-3d 的分态密度

Fig.4 Partial density of states of the H-1s, H-2s, V-4s, V-4p and M-3d components for $V_{51}M_{12}H_{64}$ (M=V, Cr, Mn, Ni) hydride

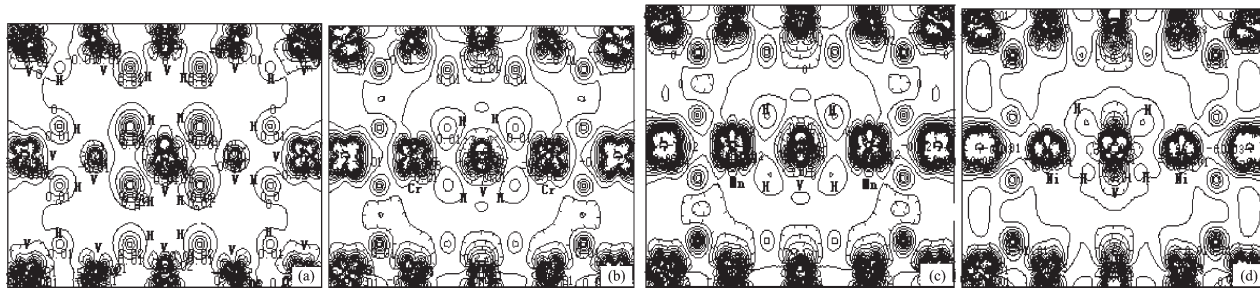
2.4 差分电荷密度

为了研究氢化物中各原子之间的相互作用, 计算了各原子簇中(110)面的差分电荷密度, 差分电荷密度定义为:

$$\Delta\rho = [\rho^{\text{mol}} - n\rho^{\text{free}}]$$

式中 ρ^{mol} 及 ρ^{free} 分别为体系电荷密度和自由原子电荷密度, n 为体系中原子数目。差分电荷密度一般用于分析键合强度及键合方向特性及轨道重叠性能, 是研究电子效应的重要参量。

图 5 是 $V_{51}M_{12}H_{64}$ 氢化物中过(110)面的差分电荷密度图。在图 5(a)中, H 的电荷密度分布与 V 的电荷密度分布有较明显的重叠, 表明 V-H 之间有较强的相互作用。通过比较图 5(a~f)可以看出, 在氢化物 VH_2 中加入吸热型金属后, H 的电荷密度分布与 V 的电荷密度分布重叠有较明显的减弱, 表明 $V_{51}M_{12}H_{64}$ V-H 之间有较强的相互作用减弱了, 氢容易被释放出来, 从而改善了吸放氢性能。这与实验结果及前面的结论一致。



(a) M=V; (b) M=Cr; (c) M=Mn; (d) M=Ni

图 5 $V_{51}M_{12}H_{64}$ 氢化物(110)面的差分电荷密度

Fig.5 Difference electron density on the (110) plane in $V_{51}M_{12}H_{64}$ (M=V, Cr, Mn, Ni) hydride

3 结 论

利用电荷自洽离散变分 $X\alpha$ (SCC-DV- $X\alpha$) 方法计算了 $V_{51}M_{12}H_{64}$ (M=V、Cr、Mn、Ni) 原子簇的电子结

构。结果表明:

吸热型金属 Cr、Mn、Ni 加入钒基固溶体贮氢合金后, 导致 H 的净电荷逐渐增加, V 的净电荷逐渐减小, 从而氢化物 $V_{51}M_{12}H_{64}$ 中 V-H 之间的离子性

相互作用逐渐减弱, 共价性相互作用逐渐增强; 这是因为 H 的 $1s$ 和 $2s$ 轨道的一部分电子往 V 的 $4s$ 轨道转移, 即 V-H 之间的相互作用主要是 V($4s$) 和 H($1s$)、H($2s$) 轨道之间的相互作用。研究还表明, 材料放氢的平衡压力与其费米能有很好的线性关系, 加入吸热型金属 Cr、Mn、Ni 后使材料的费米能增加, 导致氢化物的稳定性降低, 氢更容易释放出来, 从而改善材料的吸放氢性能。

参考文献:

- [1] HU Zi-Long(胡子龙). *The Materials of Storage Hydrogen*(贮氢材料). Beijing: Chemical Industry Press, **2002**.26~28
- [2] Yukawa H, Takagi M, Teshima A, et al. *J. Alloys Comp.*, **2002**, **330~332**:105~110
- [3] Yamashita S, Komiya D, Yukawa K. *J. Alloys Comp.*, **2004**, **364**:137~142
- [4] Buzlukov A L, Skripov A V. *J. Alloys Comp.*, **2004**,**366**:61~66
- [5] PENG Shu-Ming(彭述明), ZHAO Pen-Ji(赵鹏骥). *Yuanzineng Kexue Jishu*(An. Energ. Sci. Technol.), **2000**,**34**(5):469~472
- [6] Matumura T, Yukawa H, Morinaga M. *J. Alloys Comp.*, **1999**, **284**:82~87
- [7] Yukawa H, Matsumura T, Morinaga M, et al. *J. Alloys Comp.*, **1999**,**293~295**:227~232
- [8] LI Rong(李 荣), ZHOU Shang-Qi(周上祺), CHEN Chang-Guo(陈昌国), et al. *Wuli Huaxue Xuebao*(Acta Physico-Chimica Sinica), **2005**,**21**(7):716~720
- [9] LI Rong(李 荣), ZHOU Shang-Qi(周上祺), LIANG Guo-Ming(梁国明), et al. *Zhongguo Youse Jinshu Xuebao*(Chin. J. Nonferrous Met.), **2005**,**15**(3):391~395
- [10] Guo J, Wei W L, Ma S Y, et al. *Mater. Sci. Eng.*, **2003**, **B98**:21~26
- [11] Takanori N, Mihoko O, Ken K, et al. *J. Alloys Comp.*, **2002**, **330**:307~311
- [12] Yamanaka S, Yamada K, Kurosaki K, et al. *J. Alloys Comp.*, **2002**,**330**:313~318
- [13] Wang X D, Qi M, Dong C. *J. Non-Crys. Soli.*, **2003**,**318**:142~146
- [14] Nambu T, Ezaki H, Takagi M. *J. Alloys Comp.*, **2002**,**330**:318~323
- [15] Guo J, Huang L. *J. Phys. Chem. Soli.*, **2001**,**62**:2055~2061
- [16] Ellis D E, Painter G S. *Phys. Rev. B*, **1970**,**2**(4):2887~2892
- [17] XIAO Shen-Xiu(肖慎修), SUN Ze-Min(孙泽民), LIU Hong-Lin(刘洪霖), et al. *Discrete Variational X α Method for Quantum Chemistry and Computational Program*(量子化学中的离散变分 X α 方法及计算程序). Chengdu: Sichuan University Press, **1986**.122~125
- [18] LI Rong(李 荣), CHEN Chang-Guo(陈昌国), LIANG Guo-Ming(梁国明), et al. *Huaxue Wuli Xuebao*(Chin. J. Chem. Phys.), **2004**,**17**(5):567~571
- [19] LI Rong(李 荣), CHEN Chang-Guo(陈昌国), LIANG Guo-Ming(梁国明), et al. *Zhongguo Youse Jinshu Xuebao*(Chin. J. Nonferrous Met.), **2004**,**14**(5):865~869
- [20] PAN Yu-Gang(潘毓刚), LI Jun-Qing(李俊清), ZHU Ji-Kang(祝继康), et al. *The Theory and Practice of the Discrete Variational Method Academic*(X α 方法的理论和应用). Beijing: Press Sinica, **1987**.89~92